Über

Umwandlungsproducte der Oxybenzaldehyde.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN.

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM FREITAG, DEN 1. AUGUST 1890,

VON

ERNST MARCUS

AUS KREUZNACH.

OPPONENTEN:

Herr J. BIEDERMANN, Dr. phil.
Herr W. KRONE, Cand. phil.
Herr D. VORLÄNDER, Cand. phil.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0150

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die Oxybenzaldehyde verdienen ein besonderes Interesse, weil manche derselben und viele dazu in naher Beziehung stehende organische Verbindungen in der Natur vorkommen. In der vorliegenden Abhandlung beabsichtige ich, eine kurze Geschichte dieser Körperklasse zu geben und anschliessend daran einige Umwandlungsprodukte zu beschreiben, welche von mir dargestellt und untersucht worden sind.

I.

Monooxybenzaldehyde.

o-Oxybenzaldehyd oder Salicylaldehyd.

Im Jahre 1834 entdeckte der Apotheker Pagenstecher[1]) in Bern in dem Destillate der Blüten von Spiraea ulmaria ein Oel, welches später Löwig[2]) in Zürich genauer charakterisirte. Allgemeines Interesse erregten seine Untersuchungen, welche er später in Gemeinschaft mit Weidmann[3]) fortsetzte, und welche sie beide zu der Ansicht führten, dass das Oel eine Verbindung eines zusammengesetzten Radicals mit Wasserstoff sei, welcher letzterer durch Chlor, Brom, Jod, Kalium etc. ersetzt werden könne.

Im Jahre 1840 beschrieb Piria[4]) Versuche, welche er mit dem Salicin angestellt hatte, indem er Oxydationsmittel darauf einwirken liess. Er fand die Beobachtungen Döbereiners[5]) bestätigt, dass Salicin durch oxydirende Agentien in Kohlensäure und Ameisensäure gespalten werde. Als Oxydationsmittel verwandte er zuerst Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, später chromsaures Kali und Schwefelsäure. Im letzteren Falle fand er ausser Kohlensäure und Ameisen-

[1]) Buchner's Repert. XXIX, 337.
[2]) Pogg. chem. XXXVI, 383.
[3]) ibid.
[4]) Ann. Chem. Pharm. XXIX, 300 und XXX, 151.
[5]) Ann. de Pharm. III, 141.

säure noch eine ölartige Materie, welche in hohem Grade die Eigenschaften der ätherischen Oele besass. Diese nannte er Salicylwasserstoff. Durch genaue Untersuchungen und Analysen ermittelte er die Isomerie mit der Benzoesäure und fand schliesslich, dass durch die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod ein Aequivalent Wasserstoff durch je eines dieser Elemente ersetzt werden könne. Er nannte den Rest, welcher unveränderlich bleibt, Salicyl und hielt ihn für ein zusammengesetztes Radical wie Cyan und Benzoyl.

Der Chemiker Dumas[1]) stellte kurz nach dieser Veröffentlichung die Identität dieses Körpers mit dem von dem Apotheker Pagenstecher in den Blüten der Spiraea ulmaria gefundenen Oele fest. Ettling[2]) bestätigte dies; er fand aber, dass das Oel, welches Loewig untersucht hatte, nicht aus einem einzigen Körper bestand, sondern aus einem Gemenge von flüchtigen Substanzen, von welchen eine mit Pirias Salicylwasserstoff identisch war. Er befreite das Oel von seinen Nebenprodukten und erhielt schliesslich ein analysenreines Präparat, welchem er den Namen Salicylige Säure beilegte.

Bertagnini[3]) erkannte die Aldehydnatur der salicyligen Säure, indem er ihre Natriumbisulfitverbindung bereitete.

Im Jahre 1876[4]) stellte K. Reimer zum ersten Male den Orthoxybenzaldehyd oder Salicylaldehyd synthetisch dar und zwar durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Natriumphenolat.

Die Bildung des Salicylaldehyds auf diesem Wege wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5ONa + 3NaOH + CHCl_3 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + 3NaCl + 2H_2O.$$

K. Reimer und F. Tiemann[5]) fanden, als sie das Phenol par excellence diesem Processe unterwarfen, dass neben Salicylaldehyd noch Paroxybenzaldehyd entsteht. Sie liessen 15 Teile Chloroform allmälich und unter Umschütteln in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 10 Teilen Phenol

[1]) Ann. Chem. Pharm. XXIX, 306.
[2]) Ann. Chem. Pharm. XXXV, 241.
[3]) Jahresber. V, 617.
[4]) Ber. IX, 423.
[5]) Ber. IX, 824.

und 20 Teilen Natriumhydrat in 30—35 Teilen Wasser zufliessen. Es findet sofort eine heftige Reaction statt, die nach halbstündigem Kochen zu Ende geführt wird. Nach dem Zusatz von Salzsäure bleibt ein Oel zurück, welches der Destillation im Dampfstrome unterworfen wird. Salicylige Säure und unverändertes Phenol gehen über, während eine schwach gelbrot gefärbte Flüssigkeit neben einem tief dunkel roten Harze zurückbleibt. Man filtrirt von dem Harze ab und schüttelt mit Aether aus, welcher nach dem Verdunsten einen gelb gefärbten in Nadeln krystallisirenden Körper zurücklässt. Dieser wurde als Paroxybenzaldehyd charakterisirt. Die Reaction verläuft ganz analog wie der von Kolbe erforschte Prozess, welcher die Darstellung von Salicyl- und Paroxybenzoesäure aus Phenolaten, durch Einwirkung von Kohlensäure ermöglicht. Während hier die Kohlensäure die Bildung der Säuren veranlasst, ist es bei der Chloroformreaction die Ameisensäure, welche aus Chloroform durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali entsteht, jedoch nur im statu nascendi einwirkt. Nachdem die beiden vorher erwähnten Forscher eine Reihe von Oxybenzaldehyden nach dieser Methode dargestellt hatten, konnten sie folgern, dass stets zwei Aldehyde gebildet werden, und zwar Aldehyde von der Ortho- und Parareihe. Als Nebenproducte entstehen meistens noch o-Ameisensäurephenyläther und Rosolsäure.

Eine Bestätigung hierfür ist das Kresol, welches Tiemann und Schotten[1]) der Chloroformreaction unterwarfen. Aus dem m- und o-Kresol entstehen je zwei isomere Oxytolylaldehyde, aus dem m-Kresol m-Homo-p-oxybenzaldehyd, eine bei 110° schmelzende Verbindung von der Formel:

$$C_6 H_3 \underset{1}{CHO} \underset{2}{CH_3} \underset{4}{OH}$$

und eine bei 222—223° siedende Flüssigkeit, bezeichnet mit: m-Homosalicylaldehyd

$$C_6 H_3 \underset{1}{CHO} \underset{2}{OH} \underset{4}{CH_3}$$

Die aus dem o-Kresol resultirenden Verbindungen sind: o-Homosalicylaldehyd, bei 17° schmelzend

$$C_6 H_3 \underset{1}{CHO} \underset{2}{OH} \underset{3}{CH_3}$$

---

[1]) Ber. XI, 773.

und o-Homo-p-Oxybenzaldehyd, bei 115° schmelzend.

$$C_6 H_3 \underset{1}{CHO} \underset{3}{CH_3} \underset{4}{OH}$$

p-Kresol liefert nur einen Oxytolylaldehyd, den p-Homosalicylaldehyd von der Formel:

$$C_6 H_3 \underset{1}{CHO} \underset{2}{OH} \underset{5}{CH_3}$$

Derivate des o-Oxybenzaldehyds.

Löwig und Piria[1]) stellten die Halogenverbindungen des Salicylaldehyds dar. Durch Einleiten von Chlorgas in den Aldehyd erhielten sie das Chlorsubstitutionsproduct, die Brom- und Jodverbindungen durch Versetzen mit Brom resp. Jod. Ein Dibromid bereitete Herlein[2]) durch Behandeln des Salicylaldehyds mit überschüssigem Brom.

Durch Kochen von 1 Teile Salicylaldehyd mit 3 Teilen Salpetersäure erhielt Mazzara[3]) die Nitroproducte, α und β Nitrosalicylaldehyd. Die Trennung derselben aus ihren Barytsalzen ist jedoch sehr unbequem, von Miller[4]) führte dieselbe daher in neuester Zeit vermittelst der Natriumsalze aus und stellte genau die Constitution der Nitroverbindungen fest.

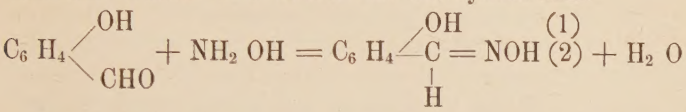
Das Ammoniaksalz wurde zuerst von Löwig[5]) erhalten, und Ettling[6]) bereitete eine neue Verbindung durch Schütteln von 1 Teile Salicylaldehyd mit 3—4 Vol. Alkohol und 1 Teile wässrigem Ammoniak. Er nannte dieselbe Hydrosalicylamid oder Salicylamid von folgender Zusammensetzung: $[C_6 H_4 (OH) CH]_3 N_2$

Bei den substituirten Ammoniaken verbinden sich 1 Molekül Salicylaldehyd mit 1 oder 2 Molekülen des substituirten Ammoniaks unter Austritt von einem Molekül Wasser. Die Untersuchungen darüber sind von Schischkoff,[7]) Schiff,[8]) Ladenburg,[9]) Haarmann[10]) und andern angestellt worden.

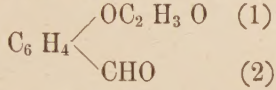
---

[1]) Pogg. chem. XXXVI, 383.
[2]) Journ. f. pr. Ch. XXXII, 65.
[3]) Jahresber. 1876, 488.
[4]) Ber. XX, 1927.
[5]) Journ. f. pr. Ch. XXXII, 65.
[6]) Ann. chem. Pharm. XXIX, 309.
[7]) „ „ „ CIV,373.
[8]) „ „ „ CL, 193—Suppl. III, 357.
[9]) Ber. IX, 596.
[10]) Ber. VI, 338.

Hydroxylamin verbindet sich, wie B. Lach[1]) nachgewiesen hat, mit dem Salicylaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser und bildet das Salicylaldoxim:



Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd stellte Barbier[2]) das Salicylaldehydacetat dar.



Perkin[3]) hat gezeigt, dass man aus dem Natriumsalz des Salicylaldehyds durch Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist den Methylaether bereiten kann.

Der Salicylaldehyd wird nach den Angaben von Reinecke und Beilstein[4]) durch nascirenden Wasserstoff in Salicylalkohol umgewandelt, der aber nur in alkalischer oder neutraler Lösung beständig ist.

Paroxybenzaldehyd.

Im Jahre 1876 stellte R. Bücking[5]) zum ersten Male den Paroxybenzaldehyd dar, indem er den Anisaldehyd, welchen er nach Rossels[6]) Vorschrift durch Oxydation aus dem Anisol (Anethol) erhalten hatte, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei 190—200° in zugeschmolzenen Röhren digerirte. Wenn man 5 g Anisaldehyd, 12 g Salzsäure vom Volumgewicht 1,1 und 10—12 g Wasser auf diese Weise behandelt, so ist die Zersetzung nach 3—4stündigem Erhitzen beendigt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein Gas (Chlormethyl) und der Rückstand besteht zum Teil aus einem roten, amorphen Harz und einer gelbgefärbten Flüssigkeit. Die letztere wird mit Aether ausgezogen und mit Natriumbisulfit geschüttelt. Nach dem Ansäuern und Ausaethern erhält man den Paroxybenzaldehyd, welcher in Nadeln krystallisirt und bei 111—112° schmilzt.

---

[1]) Ber. XVI, 1783.
[2]) Ber. XIII, 435a.
[3]) Ann. 145, 302.
[4]) Ann. chem. Pharm. CXXVIII, 179.
[5]) Ber. IX, 527.
[6]) Ann. chem. Pharm. CLI, 25.

Noch in demselben Jahre veröffentlichten Reimer und Tiemann[1]) ihre Untersuchungen über den Paroxybenzaldehyd, welchen sie, wie ich bereits früher erwähnt habe, mittelst der Chloroformreaction neben Salicylaldehyd erhalten hatten.

Denselben Forschern[2]) gelang es, den Paroxybenzaldehyd aus dem primären Calciumsalz der Paraldehydosalicylsäure zu gewinnen, indem sie dasselbe mit Calciumhydrat zusammen der trocknen Destillation unterwarfen. Kurze Zeit darauf machten uns Reimer und Tiemann[3]) mit einer neuen Darstellung dieses Aldehyds bekannt. Sie gingen dieses Mal von der Paroxybenzoesäure aus und liessen hierauf Chloroform einwirken. Folgende Gleichung veranschaulicht diesen Vorgang:

$$C_6H_4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + CHCl_3 + 4NaOH$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CHO\\ONa\end{cases} + Na_2CO_3 + 3NaCl + 2H_2O.$$

Bücking giebt den Schmelzpunkt 111—112° an, der reine auf diese Weise dargestellte Paroxybenzaldehyd schmilzt bei 115—116°.

Derivate des Paroxybenzaldehyds.

Beim Ueberleiten von Chlor über trocknen Paroxybenzaldehyd erhielt Herzfeld[4]) das Chlorsubstitutionsproduct, beim Behandeln mit Brom und Jod in der Hitze den Brom- und Jodparoxybenzaldehyd.

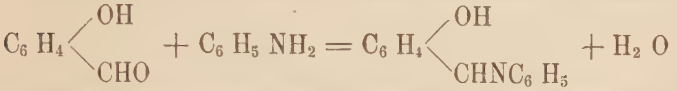
Mazzara[5]) bereitete das Nitroproduct durch Erwärmen des Aldehyds mit Salpetersäure, Herzfeld[6]), indem er den Aldehyd in concentrirter Schwefelsäure löste und tropfenweise conc. Salpetersäure hinzusetzte.

Der letztere[7]) untersuchte auch die Einwirkung von Ammoniak auf Paroxybenzaldehyd, indem er Ammoniakgas in die aetherische Lösung desselben leitete. Seine Versuche waren jedoch in dieser Richtung resultatlos, da die Producte

[1]) Ber. IX, 527.
[2]) Ber. IX, 1275.
[3]) ibid.
[4]) Ber. X, 2196.
[5]) Gaz. chim. Ital. XII, 285.
[6]) Ber. X, 1269.
[7]) Ber. X, 64.

äusserst unbeständig waren. Anders verhalten sich die substituirten Ammoniake. Wenn man 4 Teile Poroxybenzaldehyd und 8 Teile Anilin in Aether löst und die Lösung verdampft, so bleibt ein schön krystallisirender Körper zurück.

Folgende Gleichung veranschaulicht diesen Vorgang:



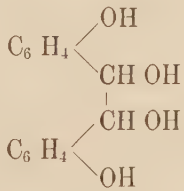
Durch Einwirkung von Paratoluidin auf Paraoxybenzaldehyd erhielt Herzfeld[1]) einen dem vorhergehenden analogen Körper.

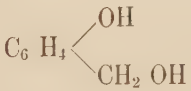
Das Aldoxim des Paroxybenzaldehyds wurde von B. Lach[2]) auf dieselbe Weise wie das Orthooxybenzaldoxim dargestellt.

Analog dem Acetorthooxybenzaldehyd erhielten Tiemann und Herzfeld[3]) einen Acetparoxybenzaldehyd.

Cahours[4]) entdeckte zuerst den Methylparoxybenzaldehyd oder Anisaldehyd im Anethol (Anisöl). Er isolirte ihn, indem er oxydirende Agentien darauf einwirken liess. Bertagnini[5]) gewann ihn durch Oxydation des Anisalkohols und Tiemann und Herzfeld[6]) durch Kochen von Paroxybenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kalilauge.

Indem Herzfeld[7]) Natriumamalgam auf Paroxybenzaldehyd einwirken liess, erhielt er unter verschiedenen Bedingungen, je nachdem mit concentrirten oder verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, zwei verschiedene Körper. Das Diparoxyhydrobenzoïn



und den Paroxybenzylalkohol 

[1]) Ber. X, 64.
[2]) Ber. XVI, 1783.
[3]) Ber. X, 64.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. 3 ser. T. VII, 483.
[5]) Jahresber. V, 618.
[6]) Ber. X, 93.
[7]) Ber. X, 1267.

Die zuletzt erwähnte Verbindung wurde jedoch später von Tiemann[1]) als ein mit dem Hydroparoxybenzoïn Isomeres erkannt und als Diparoxyisohydrobenzoïn bezeichnet. Um zu dem wahren Paroxybenzylalkohol zu gelangen, liess Tiemann[2]) Natrium auf die alkoholische Lösung des Aldehyds einwirken.

Metoxybenzaldehyd.

Auf Veranlassung von Tiemann wurde der Metoxybenzaldehyd von Sandmann[3]) zum ersten Male im Jahre 1881 dargestellt und charakterisirt. Er entsteht neben Metoxybenzylalkohol bei der Reduction von Metoxybenzoesäure durch Natriumamalgam. Die Trennung und Reinigung des auf diese Weise dargestellten Aldehyds ist sehr schwierig, und die Ausbeuten sind infolge dessen sehr gering.

Kurz nach dieser Veröffentlichung gaben die Farbwerke[4]) vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. in der Beschreibung eines auf die Darstellung von Vanillin genommenen Patents ein neues Verfahren zur Gewinnung des Metoxybenzaldehyds aus dem Benzaldehyd an. Derselbe wird zunächst in das Nitroproduct übergeführt, und dieses durch Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren in den Metoxybenzaldehyd. Tiemann und Ludwig[5]) verbesserten dieses Verfahren, indem sie den aus dem Nitroprodukt dargestellten Metamidobenzaldehyd nicht isolirten, sondern direkt weiter verarbeiteten. Sie reducirten diese Verbindung mit Zinnchlorid und concentrirter Salzsäure in genau den folgender Gleichung entsprechenden Mengenverhältnissen.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CHO\end{cases} + 3Sn\,Cl_2 + 7HCl$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CHO\end{cases} HCl + 3Sn\,Cl_4 + 2H_2O$$

Die Lösung des salzsauren Metamidobenzaldehyds wird mit einer weiteren Menge concentrirter Salzsäure und Natriumnitrit versetzt. Die Substanz, welche sich darauf in weissen Nadeln ausscheidet, ist folgende:

[1]) Ber. XIX, 354.
[2]) ibid.
[3]) Ber. XIV, 969.
[4]) Deutsches Reichspatent No. 18016 vom 20. Sept. 1881.
[5]) Ber. XV, 2044.

$$2\left\{C_6H_4\begin{cases}N=NCl\\CHO\end{cases}\right\}, SnCl_4$$

Erwärmt man dieselbe mit Wasser, so entsteht der Metoxybenzaldehyd, welcher in weissen Nadeln krystallisirt und bei 104° schmilzt.

Derivate des Metoxybenzaldehyds.

Die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Die Nitroproducte sind zuerst in dem vorher erwähnten Patent und später in einem Zusatzpatent[1]) beschrieben worden. Es entstehen durch directe Nitrirung des Metoxybenzaldehyds drei isomere Mononitroproducte, welche auch von Tiemann und Ludwig[2]) erhalten wurden. Durch genauere Untersuchungen stellten jedoch die beiden zuletzt erwähnten Forscher[3]) fest, dass die dritte Verbindung, γ Nitrometoxybenzaldehyd, in Wirklichkeit nicht existirt, sondern ein Gemisch von α und β Nitrometoxybenzaldehyd ist. Durch häufiges Umkrystallisiren des vermutlichen γ Nitrometoxybenzaldehyds zerlegten sie denselben in die zwei Aldehyde.

Dieselben Forscher[4]) führten die Umwandlung des Metoxybenzaldehyds in den Acetmetoxybenzaldehyd aus, indem sie das Kaliumsalz der fein zerriebenen, zuerst genannten Verbindung, in wasserfreiem Aether suspendirten und mit Essigsäureanhydrid versetzten. Sie erhielten nach 12stündigem Stehen des Gemisches folgenden Körper:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O & (3)\\CHO & (1)\end{cases}$$

Die Umwandlung des Metoxybenzaldehyds in den Methyl-m-oxybenzaldehyd ist nach der von Tiemann und Ludwig[5]) gegebenen Vorschrift ohne Schwierigkeit auszuführen, wenn man eine concentrirte methylalkoholische Lösung des Metoxybenzaldehyds mit der $1^1/_2$ fachen Menge Methyljodid 4 Stunden digerirt. Bei der directen Nitrirung des Methyl-m-oxybenzaldehyd haben Ulrich[6]) einerseits und

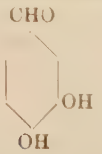
[1]) Patent F. 13080. 27. Mai 1882.
[2]) Ber. XV, 2053.
[3]) Ber. XV, 3052.
[4]) Ber. XV, 2053.
[5]) ibid.
[6]) Ber. XVIII, 2571.

Tiemann und Ludwig[1]) andererseits abweichende Resultate erhalten. Die zuletzt genannten Forscher[1]) erhielten zwei Dinitroproducte, während Ulrich als Endresultat derselben Operation drei Mononitroderivate constatirte, von welchen zwei mit den von Tiemann und Ludwig[2]) aus dem Nitro-m-oxybenzaldehyd durch Methylirung bereits dargestellten identisch waren. Beide geben die Indigoreaction, der dritte, ein m-Nitro-m-methoxybenzaldehyd, verhält sich anders. Um die Widersprüche der von den verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate aufzuklären, hat Rieche[3]) im vorigen Jahre auf Veranlassung von Tiemann neue Versuche in dieser Hinsicht angestellt. Durch sehr vorsichtige Nitrirung des m-Methoxybenzaldehyds hat derselbe ein Gemisch von drei isomeren Mononitro-m-methoxybenzaldehyden erhalten. Zwei stimmen betreffs des Schmelzpunkts und der Reactionen mit den von Ulrich characterisirten überein, der dritte schmilzt jedoch etwas höher. Rieche hat ferner nachgewiesen, dass durch stärkere Einwirkung von Salpetersäure die von Tiemann und Ludwig characterisirten Dinitroproducte entstehen. Durch verschiedene Umwandlungen der Nitro-m-methoxyzimmtsäure erhielt Ulrich[4]) noch einen hierzu gehörigen Aldehyd, den p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd. Zu diesem kann man auch, ausgehend vom p-Nitrotoluol, gelangen, wenn man, wie Rieche[5]) gezeigt hat, den von Landsberg[6]) angedeuteten Weg einschlägt.

II.

Dioxybenzaldehyde.

Protocatechualdehyd.



Die Darstellung dieses Aldehyds wurde zum ersten Male

[1]) Ber. XV, 2055.
[2]) ibid.
[3]) Ber. XXII, 2347.
[4]) Ber. XVIII, 2571.
[5]) Ber. XXII, 2347.
[6]) D. R.-P. 37076 vom 31. März 1886.

im Jahre 1870 von Fittig und Remsen[1]) beschrieben. Sie stellten denselben dar, indem sie Dichlorpiperonal mit Wasser bei 100° und unter erhöhtem Drucke digerirten, ferner indem sie verdünnte Salzsäure auf Piperonal einwirken liessen.

Wenn man Vanillin mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so entweicht beim Oeffnen derselben Chlormethyl, und zurück bleibt Protocatechualdehyd. Diese Untersuchungen sind von Tiemann und Haarmann[2]) ausgeführt worden. Synthetisch wurde der Protocatechualdehyd aus dem Brenzcatechin[3]) von Tiemann und Koppe gewonnen, indem sie Chloroform und Kalilauge darauf einwirken liessen.

Von den Aethern des Protocatechualdehyds sind die wichtigsten das Vanillin und das Piperonal.

Das Vanillin, der Monomethyläther des Protocatechualdehyds, von Tiemann als Metamethoxyparoxybenzaldehyd bezeichnet, von der Formel:

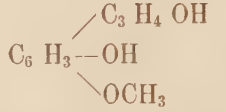
$$C_6 H_3 \underset{1}{(CHO)} \underset{3}{(OCH_3)} \underset{4}{(OH)}$$

wurde im Jahre 1858 von Gobley[4]) zuerst in den Schoten von Epidendron Vanilla entdeckt. Man fand es später noch in verschiedenen Pflanzen und Früchten; Jamasch[5]) und Rump entdeckten es in dem Siam-Benzolharz, Scheibler[6]) und Lippmann[7]) in verschiedenen Rübenrohzuckern.

Auf künstlichem Wege wurde das Vanillin von Tiemann und Haarmann[8]) im Jahre 1874 zum ersten Male erhalten. Kubel[9]) hatte zwar schon das Auftreten eines vanilleartigen Geruchs bemerkt, als er das Glycosid Coniferin, welches in bedeutenden Mengen in den Nadelhölzern vorkommt, mit verdünnter Schwefelsäure behandelte und ausser Traubenzucker noch eine harzige Masse gefunden, doch es war ihm unmöglich, dieselbe in einen krystallinischen Zustand zu bringen. Den beiden vorher erwähnten Forschern gelang es nun, nicht nur das Vanillin aus Coniferin darzustellen, sondern auch dasselbe synthetisch aufzubauen. Sie übergossen zunächst das reine Coniferin mit der 10fachen

[1]) Ann. 159. 143.
[2]) Ber. XII, 620.
[3]) Ber. XIV, 2015.
[4]) Jahresber. 1858, 534.
[5]) Ber. XI, 1635.
[6]) Ber. XIII, 335.
[7]) Ber. XIII, 662.
[8]) Ber. VII, 613.
[9]) Journ. h. pr. ch. XCVII, 243; Zeitschr. f. Ch. 1866, 339.

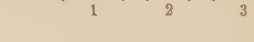
Menge Wasser und setzten eine kleine Menge Emulsin hinzu. Das Ganze überliessen sie längere Zeit bei einer Temperatur von 25—36° sich selbst. Nach der Zersetzung fanden sie ebenfalls Traubenzucker, ausserdem noch ein krystallinisches Spaltungsproduct, welches später als Coniferylalkohol erkannt wurde, von der Formel:



Behandelt man diesen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so entsteht Vanillin und Essigsäure resp. Acetaldehyd. Nach dieser Methode werden nur geringe Mengen von Vanillin gewonnen; um eine bessere Ausbeute zu erzielen, lässt man das erwähnte Oxydationsgemisch direct auf Coniferin einwirken. Die Krystalle des Vanillins stimmten im Schmelzpunkt und im chemischen Verhalten vollständig mit denjenigen überein, welche sich an der Oberfläche der Vanilleschoten ausscheiden und von Carles[1]) genau untersucht worden sind. Das Vanillin, welches der einzig riechende Bestandteil der Vanille ist, wurde von Tiemann[2]) durch schwache Oxydation in eine Vanillinsäure übergeführt.

Der zuletzt erwähnte Forscher[3]) erhielt ferner das Vanillin durch Oxydation von Eugenol aus Nelkenöl; das Eugenol wird zunächst in das Aceteugenol verwandelt, und dieses durch weitere Oxydation und Behandeln mit Kalilauge in das Vanillin übergeführt. Nach Erlenmeyer[4]) entsteht es, wenn man direkt alkalische Chamälionlösung auf Eugenol einwirken lässt.

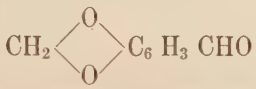
Tiemann und Koppe[5]) veröffentlichten im Jahre 1881 eine neue Synthese des Vanillins, das Ausgangsproduct bildete das Brenzcatechin. Wendet man hierauf die Chloroformreaction an, so entsteht neben Vanillin ein Salicylaldehydabkömmling, der β Metamethoxysalicylaldehyd, von der Constitution:



[1]) Bull. de la soc. chim. 1872. S. 12.
[2]) Ber. IX, 52.
[3]) ibid.
[4]) Ber. IX, 273.
[5]) Ber. XIV, 2015.

Vanillin wird, wie Tiemann[1]) gezeigt hat, durch Kochen mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung in den Vanillinalkohol umgewandelt; nebenbei entsteht noch Hydrovanilloïn.

Der Methylenäther des Protocatechualdehyds
oder
das Piperonal.



Die Darstellung dieses Aldehyds wurde von Fittig und Mielk[2]) durch Oxydation mit Chamälionlösung ausgeführt. Th. Poleck[3]) erhielt dasselbe Product, welches ein wohlriechender Körper ist, aus dem Safrol durch Oxydation mittelst Permanganatlösung.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid stellten Fittig und Remsen[4]) das Chlor- und Dichlorproduct, Fittig und Mielk[5]) durch Einwirkung von Brom das Bromderivat dar.

Das Nitroproduct wurde von denselben Forschern[6]) durch Erwärmen von Piperonal mit Salpetersäure erhalten.

Lorenz[7]) lehrt uns die Ammoniak- und substituirten Ammoniakverbindungen kennen. Zwei Moleküle Ammoniak verbinden sich mit drei Molekülen Piperonal unter Austritt von drei Molekülen Wasser, und ein Molekül Piperonal und ein Molekül Anilin bilden unter Austritt von einem Molekül Wasser das Anilid.

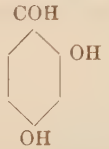
Piperonylalkohol entsteht, wie Fittig und Remsen[8]) nachgewiesen haben, beim Behandeln von Piperonal mit Natriumamalgam; Nebenproducte sind Hydropiperoïn und Isohydropiperoïn.

Ausser den bereits angeführte Dioxybenzaldehyden kennen wir noch einige, welche sämtlich von Tiemann und seinen Schülern dargestellt und charakterisirt worden sind. Die meisten werden durch Einwirkung von Chloroform und Kali-

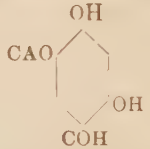
[1]) Ber. VIII, 1125.
[2]) Ber. VIII, 1125.
[3]) Ann. 152, 35.
[4]) Ann. 159, 144.
[5]) ibid.
[6]) Ann. 159, 134.
[7]) Ber. XIV, 791.
[8]) Ann. 159, 130.

lauge auf Dioxyphenole erhalten, hierbei ist noch zu bemerken, dass bei sehr verdünnten Lösungen neben Monoaldehyden auch Dialdehyde gebildet werden.

Tiemann und Lewy[1]) berichten uns von zwei Aldehyden, welche sie vermittelst dieser Reaction aus Resorcin erhalten haben. Im experimentellen Teile werde ich dieselben noch etwas eingehender besprechen, ihre Konstitution ist folgende:

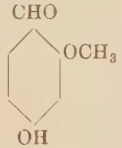


β-Resorcylaldehyd.

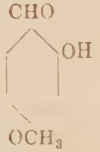


Resorcendialdehyd.

Aus dem Monomethylaether des Resorcins gewannen Tiemann und Parrisius[1]) zwei Monoaldehyde und zwei Dialdehyde, auf welche ich später ebenfalls noch einmal zurückkommen werde.

1) 

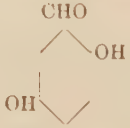
o-Methoxy-p oxybenzaldehyd.

2) 

p-Metoxysalicylaldehyd.

3) und 4) $C_6 H_2 (CHO)_2 (OH) (OCH_3)$
α- und β-Monomethylresorcendialdehyd.

Wenn man Hydrochinon mit einem Überschuss von Chloroform und Kalilauge erhitzt, so erhält man nicht, wie unter gleichen Umständen aus dem Resorcin, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Dialdehyd, sondern nur einen Monoaldehyd, welcher in gelben Nadeln krystallisirt und bei 99° schmilzt.



Paradioxybenzaldehyd oder Gentesinaldehyd.

Dieselbe Reaktion, welche von Tiemann und Müller[3]) ausgeführt wurde, wandten diese[4]) auf das Methylhydrochinon

[1]) Ber. X, 2212.
[2]) Ber. XIII, 2366.
[3]) Ber. XIV, 1986.
[4]) ibid.

an und erhielten den m-Methoxysalicylaldehyd, von der Formel:

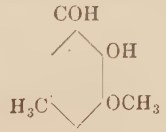
$$C_6 H_3 \underset{1}{(OHO)} \underset{2}{(OH)} \underset{5}{(OCH_3)}$$

Diese Verbindung besitzt einen dem Salicylaldehyd ähnlichen Geruch, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer krystallinischen Masse, welche sich schon bei + 4° wieder verflüssigt. Wird sie mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von Chlormethyl in reinen Gentesinaldehyd über. Bei dieser Reaktion entstehen noch Spuren einer andern, bei 135° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirende, aldehydartigen Substanz, welche vielleicht ein vom Methylhydrochinon sich ableitender Dialdehyd ist.

m-Methoxysalicylaldehyd geht beim Erwärmen seiner in Methylalkohol gelösten Natriumverbindung mit Jodmethyl leicht in Dimethylgentesinaldehyd über.

Hantzsch[1]) hat aus Aethylhydrochinon durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge den vorhergehenden analoge Körper dargestellt.

Unterwirft man Orcin der Chloroformreaktion, so verläuft dieselbe ähnlich wie beim Resorcin, es entstehen jedoch zwei isomere Dialdehyde, während aus Resorcin nur ein Dialdehyd gebildet wird. Die Untersuchungen darüber sind von Tiemann und Helkenberg[2]) angestellt worden. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Aldehyd wurde von diesen Forschern als Orcylaldehyd bezeichnet, von der Formel:

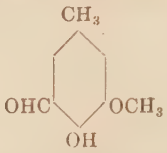


Von den beiden nicht flüchtigen Dialdehyden geht der eine mit Natriumhydrosulfit eine Verbindung ein, während der andere nicht davon aufgenommen wird. Sie werden α- und β-Orcendialdehyd genannt.

Aus Kreosol erhält man, wie Tiemann und Koppe[3]) nachgewiesen haben, einen braunen öligen Aldehyd, welcher rein bei 270—275° siedet, und dessen Geruch an Salicyl-

[1]) Ber. XV, 804.
[2]) Ber. XII, 999.
[3]) Ber. XIV, 2026.

aldehyd erinnert. Er wird bezeichnet als Metahomo-β-metamethoxysalicylaldehyd von der folgenden Konstitution:



Auch β-Naphtol ist der Chloroformreaktion unterworfen worden. Es entsteht, wie Kaufmann[1]) gezeigt hat, in geringer Menge β-Naphtolaldehyd

neben verschiedenen andern Verbindungen, von welchen eine, mit der von Rousseau[2]) nach derselben Reaction dargestellten und von demselben als „pseudo-alcool diatomique“ bezeichneten, identisch ist.

[1]) Ber. XV, 804.
[2]) Compt. rend. 94. 133.

Experimenteller Teil.

Die in der Einleitung erwähnten und beschriebenen Oxybenzaldehyde, besonders die Dioxybenzaldehyde sind bislang nur selten Gegenstand der Untersuchung gewesen. Zur Zeit der Entdeckung dieser Körper waren mehrere Aldehydreactionen nicht bekannt, deren Anwendung auf die betreffenden Verbindungen von Interesse ist.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Tiemann habe ich daher mehrere Dioxybenzaldehyde zunächst der Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin unterworfen. Eine weitere Umwandlung erfuhren einige mittelst Hydroxylamin gebildeten Aldoxime in die betreffenden Nitrile. Hierbei entstehen meistens als Zwischenproducte die Acetyläther der Nitrile, welche aber sehr leicht zu entacetiliren sind. Die neu dargestellten Nitrile habe ich behufs weiteren Characterisirens in Amidoxime umgewandelt.

Die betreffenden Versuche wurden mit β-Resorcylaldehyd, Resorcendialdehyd, o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal ausgeführt.

Bevor ich jedoch darauf eingehe, möchte ich einige dieser Aldehyde, welche mir als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen gedient haben, und welche von mir selbst nach den betreffenden Angaben dargestellt wurden, kurz beschreiben.

I.

β-Resorcylaldehyd

$C_6 H_3 (\underset{1}{CHO}) (\underset{2}{OH}) (\underset{4}{OH})$

wird nach den Angaben von Tiemann und Lewy[1]) mittelst der Chloroformreaction dargestellt, indem man 5 g Resorcin, 80 g festes Natron in 600 ccm Wasser löst und nach und nach 80 g Chloroform hinzusetzt. Man kocht etwa 6—8

[1]) Ber. X, 2212.

Stunden am Rückflusskühler, und zwar so lange, bis die Temperatur des Dampfes über 62° (Siedepunkt des Chloroforms) gestiegen ist. Nach dem Ansäuren der heissen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure destillirt man sofort mit Wasserdampf; dabei geht der Resorcendialdehyd in weissen Flocken über, während der β-Resorcylaldehyd in der Flüssigkeit zurückbleibt. Man filtrit dieselbe von den Destillationsproducten, meistens Farbstoffen, ab und schüttelt sie wiederholt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben krystallisirt man die zurückbleibenden Krystallkrusten, welche noch unverändertes Resorcin enthalten, mehrmals aus heissem Benzol um. Man erhält schliesslich den β-Resorcylaldehyd rein in gelbgefärbten Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

II.

Resorcendialdehyd

$C_6 H_2 (OH)_{1} (OH)_{3} (CHO)_{4} (CHO)_{6}$

entsteht, wie vorher angegeben, neben β-Resorcylaldehyd. Er verflüchtet sich mit den Wasserdämpfen und scheidet sich im Destillat in weissen Flocken aus. Sein Schmelzpunkt ist 127°. Die Ausbeuten an diesem Aldehyd sind sehr gering, weshalb ich die Umwandlung des Aldoxims in das Nitril und Amidoxim unterlassen musste.

III.

Orthomethoxyparoxybenzaldehyd.

$C_6 H_3 (CHO)_{1} (OCH_3)_{2} (OH)_{4}$

wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Parisius[1]) aus dem Monomethyläther des Resorcins erhalten. 15 g desselben wurden mit 240 g Natronlauge in 1500 ccm Wasser unter allmählichem Zugiessen von 240 g Chloroform 6—8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die braunrot gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Aether ausgezogen und mit Natriumbisulfit geschüttelt. Man versetzt darauf mit verdünnter Schwefelsäure, vertreibt durch einen Luftstrom die schweflige Säure und zieht abermals mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren bleiben braune Krystallmassen zurück. Man unterwirft dieselben nach dem Zusatz von Wasser der Destillation im Dampfstrome; drei

[1]) Ber. XVI, 2366.

Aldehyde, nämlich Paramethoxysalicylaldehyd und zwei isomere Monomethylresorcendialdehyde gehen über, während der vierte, der o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sofort in krystallisirtem Zustand erhalten werden kann, indem man die im Destillationskolben zurückbleibende Lösung von den harzigen Producten noch heiss abfiltrit und erkalten lässt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden filtrirt und getrocknet. Sie schmelzen bei 135°.

I.

Umwandlungsproducte des β-Resorcylaldehyds.

Diesen Aldehyd habe ich zunächst nach dem von Emil Fischer[1]) angegebenen Verfahren der Einwirkung von Phenylhydrazin unterworfen.

β-Resorcylphenylhydrazon.

$$C_6H_3(\underset{1}{CH=N}NHC_6H_5)(\underset{2}{OH})(\underset{4}{OH})$$

Man löst zunächst salzsaures Phenylhydrazin, welches aus einer alkoholischen Lösung von reinem Phenylhydrazin durch Fällen mit concentrirter Salzsäure dargestellt wurde, zusammen mit der $1^1/_2$fachen Menge krystallisirtem Natriumacetat in 8—10 Gewichtsteilen Wasser. Diese farblose Lösung dient als Reagenz. Ist der Aldehyd in heissem Wasser gelöst, so fügt man das Reagenz im Ueberschuss hinzu; sofort scheidet sich das Condensationsproduct als krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es rein in schwach gelb gefärbten Flocken, welche bei 158°—159° schmelzen.

Das β Resorcylphenylhydrazon löst sich in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer. Eisenchlorid erzeugt eine braune Färbung.

Die Analyse ergab:

I. 0,1756 g angewandte Substanz lieferte 0,439 g Kohlensäure und 0,089 g Wasser.

II. 0,179 g angewandte Substanz lieferte bei 761,5 mm Barometerstand 30° 20,4 ccm Stickstoff.

---

[1]) Ber. XVII, 572.

Berechnet für: $C_{13} H_{12} N_2 O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156	68,42	68,18	—
H_{12}	= 12	5,26	5,54	—
N_2	= 28	12,28	—	12,49
O_2	= 32	14,04	—	
	228	100,00		

Zur Umwandlung des β-Resorcylaldehyds in sein Aldoxim habe ich mich genau an die Vorschriften von B. Lach[1]) gehalten, welche sich leicht ausführen lassen.

β-Resorcylaldoxim.

$$C_6 H_3 (\underset{1}{CH = NOH}) (\underset{2}{OH}) (\underset{4}{OH})$$

Man bringt zu der alkoholischen Lösung des β-Resorcylaldehyds die äquivalente Menge Hydroxylaminchlorhydrat in concentrirter wässeriger Lösung unter Zusatz der zum Freimachen des Hydroxylamins erforderlichen Menge Soda und lässt die klare Lösung 12 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen. Das Aldoxim scheidet sich während dieser Zeit vollständig aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man den Körper rein in weissen Nadeln, welche bei 191° schmelzen.

Das β-Resorcylaldoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Natronlauge, schwer in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht eine braune Färbung, mit Fehling'scher Lösung ein grüner Niederschlag.

Die Analyse ergab:

I. 0,2546 g angewandte Substanz lieferte 0,509 g Kohlensäure und 0,1125 g Wasser.

II. 0,315 g angewandte Substanz lieferte bei 757,6 mm Barometerstand 26½° 27 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_7 H_7 NO_3$			Gefunden: I.	II.
C_7	= 84	54,9	54,52	—
H_7	= 7	4,58	4,91	—
N	= 14	9,15	—	9,52
O_3	= 48	31,37	—	—
	153	100,00		

[1]) Ber. XIV, 1783.

Das Resorcylaldoxim ist nach dem Verfahren von Lach ohne Schwierigkeit in das entsprechende Nitril umzuwandeln, welches dadurch gleichzeitig diacetylirt wird.

Diacetyläther des β-Resorcylonitrils.

$$C_6 H_3 \underset{1}{(CN)} \underset{2}{(OC_2 H_3 O)} \underset{4}{(OC_2 H_3 O)}$$

Das β-Resorcylaldoxim wurde daher mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen 2 Stunden auf freier Flamme erhitzt und die Lösung darauf in eine Sodalösung gegossen. Das Oel, welches sich an dem Boden des Gefässes ansammelt, erstarrt nach und nach zu einer festen Masse. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper rein erhalten. Es sind weisse Krystalle in Form von Prismen, welche bei 72° schmelzen.

Der Diacetyläther des β-Resorcylonitrils löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Natronlauge und Salzsäure.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0,3046 g angewandte Substanz lieferte 0,6698 g Kohlensäure und 0,1158 g Wasser.

II. 0,2522 g angewandte Substanz lieferte bei 757,5 mm Barometerstand und 28° 14,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{11} H_9 NO_4$			Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132	60,27	59,97	—
H_9	= 9	4,1	4,22	—
N	= 14	6,39	—	6,47
O_4	= 64	29,24	--	—
	219	100,00		

Die vorstehend beschriebene Verbindung ist ohne Schwierigkeit zu entacetyliren.

β-Resorcylonitril.

$$C_6 H_3 \underset{1}{(CN)} \underset{2}{(OH)} \underset{4}{(OH)}$$

Der Diacetyläther des β-Resorcylonitrils wird mit verdünnter Kalilauge versetzt und gelinde erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Darauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit Aether aus. Nach dem Verdunsten bleiben nadelförmige

Krystalle zurück, welche rein gehalten werden können, wenn man sie in wenig Aether löst und mit Ligroin fällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt der Körper constant bei 175°.

Das β-Resorcylonitril löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Mit Eisenchlorid entsteht eine rote Färbung.

Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

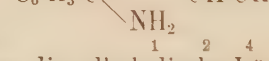
I. 0,2568 g angewandte Substanz lieferte 0,5834 g Kohlensäure und 0,0894 g Wasser.

II. 0,187 g angewandte Substanz lieferte bei 761 mm Barometerstand und 26° 17 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_7 H_5 NO_2$		Gefunden: I.	II.
$C_7 = 84$	62,22	61,96	—
$H_5 = 5$	3 7	3,87	—
$N = 14$	10,37	—	10,17
$O_2 = 32$	23,7	—	—
135	100,00		

Das β-Resorcylonitril lässt sich leicht in das correspondirende Amidoxim umwandeln.

β-Resorcylamidoxim



entsteht, wenn man die alkoholische Lösung des Nitrils mit der wässrigen Lösung des mit Soda in Freiheit gesetzten Hydroxylamins bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit (circa 8 Tage) stehen lässt. Man verdampft vorsichtig den Alkohol und lässt allmälich erkalten. Das β-Resorcylamidoxim scheidet sich aus, man filtrirt es und gewinnt es durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein. Der Körper schwärzt sich bei 160° und schmilzt bei 166°.

Das β-Resorcylamidoxim löst sich in Wasser, Alkohol, Salzsäure und Natronlauge. Die wässerige Lösung zeigt saure Reaktion und giebt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Fehling'sche Lösung wird von β-Resorcylamidoxim reducirt.

Die Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1516 g angewandte Substanz lieferte 0,2799 g Kohlensäure und 0,0658 g Wasser.

II. 0,1244 g angewandte Substanz lieferte bei 772 mm Barometerstand und 25° 17,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_7 H_8 N_2 O_3$		Gefunden: I.	II.
C_7	= 84	50,00	49,75	—
H_8	= 8	4,76	4,82	—
N_2	= 28	16,67	—	16,42
O_3	= 48	28,57	—	—
	168	100,00		

II.

Umwandlungsproducte des Resorcendialdehyds.

Die vorher angegebenen Verfahren zur Darstellung der Phenylhydrazone und Aldoxime lassen sich auch hier ohne Schwierigkeit ausführen, es entstehen ganz analoge Verbindungen.

Resorcendiphenylhydrazon.

$$C_6 H_2 \underset{1}{(OH)} \underset{3}{(OH)} (C_6 H_5 N \underset{4}{NH} = CH) (C_6 H_5 N \underset{6}{NH} = CH)$$

Wenn man die wässerige Aldehydlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat zusammenbringt, so fällt sofort ein gelber Körper aus. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Blättchen, welche bei 230° schmelzen. Aus seiner ätherischen Lösung durch Fällen mit Ligroin erhält man ihn ganz weiss.

Das Resorcendiphenylhydrazon löst sich leicht in Benzol und Aether, schwer in Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phenylhydrazons braun.

Aus der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

I. 0,1614 g angewandte Substanz lieferte 0,409 g Kohlensäure und 0,0803 g Wasser.

II. 0,197 g angewandte Substanz lieferte bei 758,2 mm Barometerstand und 25° 29 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{20} H_{18} N_4 O_2$		Gefunden: I.	II.
C_{20}	= 240	69,36	69,11	—
H_{18}	= 18	5,2	5,53	—
N_4	= 56	16,19	—	16,48
O_2	= 32	9,25	—	—
	346	100,00		

Resorcendialdoxim.

$$C_6H_2(\underset{1}{OH})(\underset{3}{OH})(CH=\underset{4}{N}OH)(CH=\underset{6}{N}OH)$$

Zwei Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 1 Molekül Soda in wässeriger Lösung werden mit einem Molekül Resorcendialdehyd in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur scheidet sich das Resorcendialdoxim in weissen Nadeln aus. Diese besitzen, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 209°.

Das Resorcendialdoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Natronlauge, schwer in Wasser. Die wässerige Lösung zeigt saure Reaction und giebt mit Eisenchlorid eine schwarze, mit Kupfersulfat eine blaue Fällung.

Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,232 g angewandte Substanz lieferte 0,4146 g Kohlensäure und 0,0946 g Wasser.

II. 0,2146 g angewandte Substanz lieferte bei 758,8 mm Barometerstand und 28° 28,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_8N_2O_4$		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	48,98	48,74	—
H_8	= 8	4,08	4,53	—
N_2	= 28	14,29	—	14,51
O_4	= 64	32,65	—	—
	196	100,00		

III.

Umwandlungsproducte des o-Methoxy-p-oxybenzaldehyds.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin entstehen zwei den vorhergehenden analoge Körper.

o-Methoxy-p-oxybenzphenylhydrazon.

$$C_6H_3(CH=\underset{1}{N}NHC_6H_5)(\underset{2}{OCH_3})(\underset{4}{OH})$$

scheidet sich nicht wie das β-Resorcylphenylhydrazon auf Zusatz von Phenylhydrazin krystallinisch aus, sondern bildet zuerst eine feste gelbe Masse, die zerrieben und wiederholt umkrystallisirt werden muss. Dies geschieht am besten, indem man die zerriebene Masse in Alkohol löst und mit Wasser fällt. Der Körper ist sehr beständig und schmilzt bei 151 – 152°.

Das o-Methoxy-p-oxybenzphenylhydrazon löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Wasser. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt. Eisenchlorid giebt eine braune Färbung.

Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1507 g angewandte Substanz lieferte 0,3834 Kohlensäure und 0,082 g Wasserstoff.

II. 0,1196 g angewandte Substanz lieferte bei 745,5 mm Barometerstand und 22° 12,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168	69,42	69,38	—
H_{14}	= 14	5,79	6,05	—
N_2	= 28	11,57	—	11,66
O_2	= 32	13,22	—	—
	242	100,00		

o-Methoxy-p-oxybenzaldoxim.

$$C_6H_3\,(\underset{1}{CH=NOH})\,(\underset{2}{OCH_3})\,(\underset{4}{OH})$$

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd geht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht so schnell von statten, erst in circa 8 Tagen hatte sich die Umwandlung vollzogen. Man verdampft den grössten Teil des Alkohols, säuert mit verdünnter Salzsäure an und zieht mit Aether aus. Es hinterbleiben nach dem Verdunsten desselben rot gefärbte Nadeln, welche aus der wässrigen Lösung durch Kochen mit Tierkohle weiss erhalten werdenkönnen und bei 171° schmelzen.

Dieser Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Natronlauge. Mit Eisenchlorid entsteht eine braunrote Färbung.

Die Analyse ergab:

I. 0,1272 g angewandte Substanz lieferte 0,2682 g Kohlensäure und 0,0667 g Wasser.

II. 0,2084 g angewandte Substanz lieferte bei 774 mm Barometerstand und 25° 15,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_9NO_2$		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	57,49	57,5	—
H_9	= 9	5,39	5,83	—
N	= 14	8,38	—	8,56
O_3	= 48	28,74	—	—
	167	100,00		

Für die folgenden Untersuchungen wurde mir von Herrn Professor Tiemann in liebenswürdigster Weise das Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt.

IV.

Umwandlungsproducte des Vanillins.

Bei meinen Untersuchungen über das Vanillin ging ich von einem Abkömmling desselben, dem Venillinaldoxim aus, welches ich nach dem von Lach[1]) angegebenen Verfahren darstellte. In Uebereinstimmung mit Lach fand ich den Schmelzpunkt des in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers bei 117°. Folgende Verbrennung lieferte den Beweis für die Richtigkeit der Formel des Vanillinaldoxims.

$$C_6 H_3 (\overset{1}{C}H = NOH) (\overset{3}{O}CH_3) (\overset{4}{O}H)$$

0,202 g angewandte Substanz lieferte bei 766 mm Barometerstand und 17° 14 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
N = 8,38	8,13

Die Umwandlung des Vanillinaldoxims in das Nitril geht analog der des β-Resorcylaldoxims von statten, indem zuerst das acetylirte Nitril entsteht, welches leicht in das eigentliche Nitril übergeführt werden kann.

Acetyläther des Vanillonitrils.

$$C_6 H_3 (\overset{1}{C}N) (\overset{3}{O}CH_3) (\overset{4}{O}C_2 H_3 O).$$

Das trockne Vanillinaldoxim wird mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf freier Flamme erhitzt Die heisse Flüssigkeit wird in eine Sodalösung gegossen und die erstarrte Masse abfiltrirt. Man erhält den Körper rein, indem man ihn aus Wasser umkrystallisirt. Er schmilzt bei 110° und besitzt den dem Vanillin eigentümlichen Geruch.

Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction.

Die Resultate der Verbrennungen sind folgende:

I. 0,1316 g angewandte Substanz lieferte 0,3046 g Kohlensäure und 0,06 g Wasser.

II. 0,1326 g angewandte Substanz lieferte bei 759,5 mm. Barometerstand und 20° 8,8 ccm. Stickstoff.

[1]) Ber. XVI, 1788.

	Berechnet für: $C_{10} H_9 NO_3$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	62,83	63,13	—
H_9	= 9	4,71	5,07	—
N	= 14	7,33	—	7,62
O_3	= 48	25,13	—	—
	191	100,00		

Vanillonitril.

$C_6 H_3 (CN)_1 (OCH_3)_3 (OH)_4$

Der Acetyläther des Vanillonitrils wird unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Der verdunstete Aether hinterlässt eine weisse Krystallmasse, welche aus Wasser umkrystallisirt wird. Es sind weisse Nadeln, welche bei 87° schmelzen.

Das Vanillonitril löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Mit Eisenchlorid entsteht zuerst eine blaue Färbung, beim Kochen scheidet sich ein rother Körper aus. Die Condensation erfolgt allem Anschein nach analog der Umwandlung von Vanillin in Dehydrovanilin. Siehe F. Tiemann Ber. XVIII, 3493.

Die Analyse des Vanillonitrils ergab:

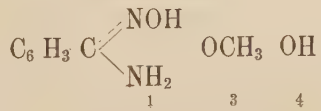
I. 0,139 g angewandte Substanz lieferte 0,3288 g Kohlensäure und 0,063 g Wasser.

II. 0,1702 g angewandte Substanz lieferte bei 766 mm Barometerstand und 19° 14 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8 H_7 NO_2$		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	64,43	64,51	—
H_7	= 7	4,7	5,04	—
N	= 14	9,39	—	9,57
O_2	= 32	21,48	—	—
	149	100,00		

Unter geeigneten Bedingungen lässt sich das Nitril in das entsprechende Amidoxim überführen, man hat jedoch besonders auf die Reinheit desselben zu achten.

Vanilloamidoxim.



Lässt man Hydroxylaminchlorhydrat und Soda bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit auf das Nitril der Vanillinsäure einwirken, so bleibt der grösste Teil des letzteren unverändert. Arbeitet man jedoch in der Hitze, und digerirt man circa 15 Stunden bei 60—70°, so tritt, wenn das Nitril rein gewesen ist, eine völlige Umwandlung ein. Man verdampft dann vorsichtig den Alkohol auf dem Wasserbade und zieht mehrmals mit Aether aus. Es bleibt nach dem Verdunsten desselben ein Oel zurück, welches nach einigen Tagen fest wird. Ist das Nitril mit irgend einer Substanz vermischt, so hinterlässt der verdunstete Aether eine Schmiere, welche nicht gereinigt werden kann. Im andern Falle setzt man zu dem festgewordenen Oele Aether, wodurch alles erstarrt und leicht von dem Boden des Gefässes losgelöst werden kann. Durch wiederholtes Kochen und Waschen mit Benzol oder Aether erhält man den Körper analysenrein. Er lässt sich sehr schwer umkrystallisiren. Aus Wasser erhält man Prismen, welche bei 87° schmelzen.

Das Vanilloamidoxim löst sich ziemlich leicht im Wasser, leicht in Alkohol, Salzsäure und Natronlauge und ist unlöslich in Aether und Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rotviolette, mit Fehling'scher Lösung eine schwach grüne Färbung, jedoch keinen Niederschlag. Hierdurch unterscheidet sich das Vanillinamidoxim von den übrigen Amidoximen und teilt diese Eigenschaft nur mit dem Paroxybenzaldoxim, welches kürzlich im hiesigen Laboratorium dargestellt wurde.

Das Vanilloamidoxim giebt ein schön krystallisirtes salzsaures Salz.

Die Analyse ergab:

I. 0,1468 g angewandte Substanz lieferte 0,2842 g Kohlensäure und 0,0772 g Wasser.

II. 0,113 g angewandte Substanz lieferte bei 766 mm Barometerstand und 20° 15 ccm Stickstoff.

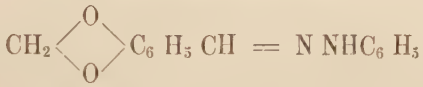
Berechnet für: $C_8 H_{10} N_2 O_3$		Gefunden: I.	II.
$C_8 = 96$	52,75	52,79	—
$H_{10} = 10$	5,49	5,84	—
$N_2 = 28$	15,39	—	15,37
$O_3 = 48$	26,37	—	—
182	100,00		

V.

Umwandlungsproducte des Piperonals.

Der Methylenaether des Protocatechualdehyds zeigt gleichfalls die charakteristische Eigenschaft der Aldehyde mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin Verbindungen einzugehen, welche den vorher beschriebenen analog constituirt sind und mit Leichtigkeit erhalten werden können.

Piperonalphenylhydrazon.



Analog den früher beschriebenen Verbindungen erhält man diesen Körper, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Piperonals nach und nach unter Umschütteln die wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und krystallisirtem Natriumacetat hinzu setzt. Das Piperonalphenylhydrazon fällt als gelb gefärbter Körper aus und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche sich an der Luft rot färben. Er schmilzt bei 100°.

Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso in Salzsäure und wird durch Natronlauge aus der letzteren Lösung gefällt.

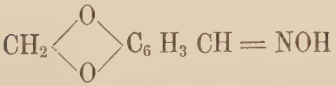
Die Analyse ergab:

I. 0,1602 g angewandte Substanz lieferte 0,4122 Kohlensäure und 0,0742 g Wasser.

II. 0,15089 angewandte Substanz lieferte bei 733 mm Barometerstand und 24° 16 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
$C_{14} = 168$	70,00	70,17	—
$H_{12} = 12$	5,00	5,15	—
$N_2 = 28$	11,67	—	11,53
$O_2 = 32$	13,33	—	—
240	100,00		

Piperonalaldoxim.



Die Darstellung des Piperonalaldoxims erfolgt glatt nach der schon öfters wiederholten Methode. Nach 24stün-

digem Stehen scheidet sich dasselbe vollständig in weissen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten, schmilzt es bei 110°.

Das Piperonalaldoxim lösst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab:

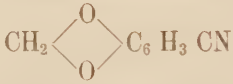
I. 0,1848 angewandte Substanz lieferte 0,3954 g Kohlensäure une 0,0764 g Wasser.

II. 0,1934 g angewandte Substanz lieferte bei 757,5 mm Barometerstand und 21° 14,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_8 H_7 N O_3$		Gefunden: I.	II.
$C_8 = 86$	58,18	58,35	—
$H_7 = 7$	4,24	4,59	—
$N = 14$	8,49	—	8,54
$O_3 = 48$	29,09	—	—
165	100,00		

Die Umwandlung des Piperonalaldoxims erfolgt mit Leichtigkeit und führt direkt zu dem

Piperonylsäurenitril,



welches sich nach zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Sodalösung gegossen in Nadeln ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse, weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 95° schmelzen.

Das Piperonylsäurenitril löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Wasser, in kaltem ist es fast unlöslich.

Die Analyse ergab:

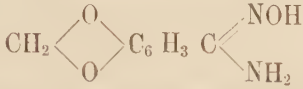
I. 0,1319 g angewandte Substanz lieferte 0,3146 g Kohlensäure und 0,0446 g Wasser.

II. 0,1594 g angewandte Substanz lieferte bei 734,5 mm Barometerstand und 14° 13,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_8 H_5 N O_2$		Gefunden: I.	II.
$C_8 = 96$	65,31	65,05	—
$H_5 = 5$	3,4	3,76	—
$N = 14$	9,52	—	9,66
$O_2 = 32$	21,77	—	—
147	100,00		

Das Piperonal wurde noch weiter charakterisirt durch die Umwandlung seines Nitrils in das correspondirende Amidoxim.

Piperonalamidoxim.



Digerirt man das Piperonylsäurenitril mit dem durch Soda frei gemachten Hydroxylamin 20 Stunden bei 60°, so erfolgt eine vollständige Umwandlung in das Amidoxim. Nach dem Verdampfen des Alkohols scheiden sich in der wässrigen Lösung weisse Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren rein sind und bei 151° schmelzen.

Das Piperonalamidoxim löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Natronlauge und Salzsäure. Eisenchlorid färbte die wässerige Lösung, welche sauer reagirt, rot. Fehling'sche Lösung wird reducirt.

Die Analyse ergab:

I. 0,1726 g angewandte Substanz lieferte 0,3386 g Kohlensäure und 0,072 g Wasser.

II. 0,097 g angewandte Substanz lieferte bei 733 mm Barometerstand und 17° 12,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8 H_8 N_2 O_3$		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	53,33	53,69	—
H_8	= 8	4,44	4,64	—
N_2	= 28	15,56	—	15,44
O_3	= 48	26,67	—	—
	180	100,00		

Piperonalamidoximchlorhydrat.

Leitet man trocknes Salzsäuregas in die aetherische Lösung des Amidoxims, so erhält man sein salzsaures Salz, welches sich als schneeweisse Krystallmasse ausscheidet. Es schmilzt bei 193°.

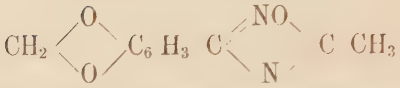
0,1332 g angewandte Substanz lieferte 0,089 g Chlorsilber.

Berechnet für: $C_8 H_9 N_2 O_3 Cl$.	Gefunden:
Cl = 16,39	16,53

Zur Ueberführung des Amidoxims in das Azoxim wurde das von Tiemann[1]) zuerst angegebene Verfahren angewandt.

[1]) Ber. XVIII, 1060 und 2456. XIX, 1475.

Piperonylazoximäthenyl



Man erhitzt daher in einem Kölbchen Piperonalamidoxim mit circa der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und giesst darauf das Gemenge in eine Sodalösung. Die Verbindung scheidet sich dann sofort in Krystallen aus. Dieselben werden filtrirt, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten scheiden sich schöne weisse Nadeln aus, welche bei 110° schmelzen.

Das Piperonalazoximäthenyl ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1405 g angewandte Substanz lieferte 0,3045 g Kohlensäure und 0,0544 g Wasser.

II. 0,1395 g angewandte Substanz lieferte bei 760 mm Barometerstand und 10° 16 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{10}H_8N_2O_3$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	58,82	59,11	—
H_8	= 8	3,92	4,3	—
N_2	= 28	13,73	—	13,76
O_3	= 48	23,43	—	—
	204	100,00		

Vorstehende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1889 im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin begonnen und im Winter-Semester 1889/90 ebendort zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Tiemann, auch an dieser Stelle für die unausgesetzte Teilnahme und die vielfache Anregung und Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Ferrocyanverbindungen lassen sich als Doppelcyanide auffassen.

II.

Die Electrolyten sind in verdünnten wässrigen Lösungen in ihre Bestandteile, die Jonen, gespalten.

III.

Als Einheit der Atomgewichte ist der Wasserstoff festzuhalten.

VITA.

Natus sum Ernestus Marcus in oppido quod Kreuznach appellatur, die XVIII. mensis Decembris anni MDCCCLXVII, patre Samuel, matre Celia egente Marcus, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidei adictus sum mosaicae.

Primis elementis litterarum imbutus puer undecim annorum in gymnasium reale Wiesbadense receptus sum.

Quod cum per octo annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Tübingensi, Monacensi, Berolinensi per semestria septem studiis me dedi philosophicis, chemicis, physicis, mineralogicis, geologicis scholisque interfui virorum illustrissimorum:

de Baeyer, Dilthey, Gabriel, Groth, de Hofmann, Lommel, L. Meyer, Pauly, de Pechmann, Rammelsberg, Seubert, Tiemann, Will, de Zittel.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Baeyer, de Hofmann, L. Meyer interfui. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.